Journal of Organometallic Chemistry, 82 (1974) C3–C6
© Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

Preliminary communication

ELEMENTORGANISCHE AMIN/IMIN-VERBINDUNGEN

XV*. [BIS(TRIMETHYLSILYL)]AMINO-*N*-t-BUTYLPHOSPHA(III)AZEN, EIN REAKTIONSFÄHIGES YLID DES DREIBINDIGEN PHOSPHORS

O.J. SCHERER* und N. KUHN

Fachbereich Chemie der Universität in Kaiserslautern, 675 Kaiserslautern, Postfach 3049 (B.R.D.)

(Eingegangen den 3. Oktober 1974)

Summary

[Bis(trimethylsilyl)]amino-*N*-t-butylphospha(III)azene is made in a two step synthesis. It can be oxidized by sulfur and selenium to a stable monomeric metathio- and metaselenophosphoric acid derivative and it forms with methanol the bis(amino)phosphine derivative which can be oxidized by CCl_4 to the aminophospha(V)azene derivative.

Von der neuen Substanzklasse der Phospha(III)azene sind bislang die Verbindungen $RR'N{-}P{=}NR''$ ($R = R' = R'' = (CH_3)_3Si$ [1], $R = (CH_3)_3Si$, $R' = R'' = (CH_3)_3C$ [2]) bekannt. [Bis(trimethylsilyl)]amino-*N*-t-butylphospha(III)azen (III) ($R = R' = (CH_3)_3Si$, $R'' = (CH_3)_3C$), ein noch fehlendes Glied dieser Verbindungsreihe, lässt sich wie folgt darstellen:

$$PCl_3 \xrightarrow[-LiCl]{R_2NLi} R_2N{-}PCl_2 \xrightarrow[-LiCl]{RR'NLi} R_2N{-}\overset{Cl}{\underset{|}{P}}{-}NRR'$$

(I) (II)

(II) $\xrightarrow{\Delta, -RCl}$ $R_2N{-}P{=}NR'$ (III)

Bis(trimethylsilyl)]aminodichlorphosphin (I), das destilliert werden kann, ist bei Raumtemp. in Benzol-Losung tagelang haltbar; in Substanz be-

*XIV. Mitteilung siehe Ref. 5.

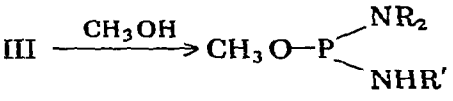
ginnt nach einigen Stunden die $(CH_3)_3SiCl$-Abspaltung*.

III, eine destillierbare grüngelbe Flüssigkeit vom Schmp. 5-7°C, ist wesentlich hydrolyse- und sauerstoffempfindlicher (in feiner Verteilung brennt es an der Luft) als die verhaltnismassig stabile Bis-t-butyl-Verbindung [2].

Seine Oxidation mit Schwefel (exotherm) und Selen zeigt, dass bereits eine t-Butylgruppe ausreicht, um ein monomeres Metathiophosphorsäure- und Metaselenophosphorsaure-Derivat [2,5] derart zu stabilisieren, dass eine Isolierung moglich ist.

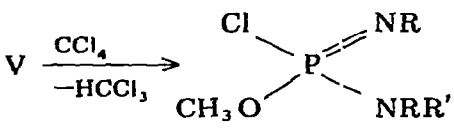
$R = (CH_3)_3Si$, $R' = (CH_3)_3C$ (IVa) X = S; Schmp. = 50-52°C
(IVb) X = Se; Schmp. = 17-19°C

Im Gegensatz zur vollständig silylierten Verbindung reagiert III mit Methanol nicht unter Erhaltung der P=N-Ylid-Funktion [1a], sondern unter Bildung eines Bis(amino)phosphins, das seinerseits von CCl_4 zu einem Aminophospha(V)azen-Derivat oxidiert wird.



(V)

$R = (CH_3)_3Si$, $R' = (CH_3)_3C$



(VI)

$R = (CH_3)_3Si$, $R' = (CH_3)_3C$

VI hat sich wahrscheinlich aus dem zunächst gebildeten $ClPOCH_3(NR')(NR_2)$ durch Wanderung einer Trimethylsilylgruppe zum Iminostickstoffatom gebildet.

Sämtliche bislang durchgeführten Versuche haben ergeben, dass Phospha(III)azene offensichtlich nur dann in monomerer Form isoliert werden konnen, wenn an das P-Atom eine Aminogruppe und an die N-Atome t-Butyl- oder Trimethylsilylgruppen gebunden sind [6].

Versuchsbeschreibung

Sämtliche Umsetzungen wurden in N_2-Schutzgasatmosphare unter Verwendung abs. Losungsmittel durchgeführt. Die ^{1}H-NMR-Spektren (60 MHz) wurden in ca. 10-proz. C_6H_6-Lösung (TMS int.), die ^{31}P-NMR-Spektren (H_3PO_4 ext.) in ca. 30-proz. C_6H_{12}-Lösung aufgenommen. Bei den Massen-

*I ist offensichtlich instabiler als das entsprechende Difluorphosphin-Derivat [1a,3]; es gleicht weitgehend dem instabilen $(CH_3)_3SiNCH_3PCl_2$ [4].

spektren (Varian MAT 311) werden nur der Molekül- und der Basis-Peak angegeben. Die Molekulargewichte wurden kryoskopisch in Benzol bestimmt.

1. [Bis(trimethylsilyl)]aminodichlorphosphin (I). 24.0 g (150 mMol) $[(CH_3)_3Si]_2NH$, gelöst in 100 ml Äther, werden mit 94 ml (150 mMol) n-C_4H_9Li—Hexan-Lösung metalliert; anschliessend wird 1/2 Stde. unter Rückfluss erwarmt. Diese Losung wird bei 0°C langsam (ca. 1 Stde.) zu 22.0 g (160 mMol) PCl_3, gelost in 150 ml Äther, getropft. Nach 4 stdg. Rühren wird die Losung im Wasserstrahlvakuum eingeengt, der Rückstand mit ca. 50 ml Pentan aufgenommen, uber eine G3-Fritte filtriert und das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum abgezogen. Das hierbei in 80 % Rohausbeute (31.3 g) anfallende I ist ^{1}H-NMR-spektroskopisch sauber. Seine Destillation ergibt 7.1 g (18% d. Th.) vom Sdp. 45-47°C/0.01 mm. Schmp. —10 bis —8°C. ^{1}H-NMR: $\delta(CH_3Si)$ —0.30 ppm (d), ^4J(PH) 2.5 Hz; ^{31}P-NMR: δ—186.7 ppm. Massenspektrum (19 eV): *m/e* 247(4% M^+—CH_3), 93 (100). (Gef.: Cl, 27.2; Mol.-Gew. 249. $C_6H_{18}Cl_2NPSi_2$ ber.: Cl, 27.05 %, Mol.-Gew. 262.1)

2. [Bis(trimethylsilyl)]amino[t-butyl(trimethylsilyl)]aminochlorphosphin (II). 21.8 g (150 mMol) $(CH_3)_3C$—NH—$Si(CH_3)_3$, gelöst in 100 ml Äther, werden mit 94 ml (150 mMol) n-C_4H_9Li—Hexan-Losung metalliert; anschliessend wird 1/2 Stde. unter Rückfluss erwarmt. Diese Losung wird zu der nach obigem Verfahren (einziger Unterschied: man verwendet jetzt 20.6 g (150 mMol)PCl_3) dargestellten Losung des $[(CH_3)_3Si]_2NPCl_2$ langsam (ca. 1 Stde.) bei —78°C getropft. Dann lasst man unter Rühren über Nacht die Temperatur auf Raumtemperatur kommen, engt die Losung im Wasserstrahlvakuum ein, filtriert uber ein G3-Fritte und entfernt das Losungsmittel im Ölpumpenvakuum (1Stde.) Rohausbeute: 40.2 g (72 % d. Th. bez. auf eingesetztes PCl_3). Eine Destillation ist wegen der Zersetzung zu III nicht möglich Die Substanz hat eine ^{1}H-NMR-spektroskopische Reinheit von ca. 90 %. Sie zersetzt sich bei mehrtagigem Lagern bei Raumtemperatur zu III und $(CH_3)_3$-SiCl. Im Massenspektrum finden sich vorwiegend die Peaks der Zerfallsprodukte III (Gef.: Cl, 10.3; Mol.-Gew. 397. $C_{13}H_{36}ClN_2PSi_3$ ber.: Cl, 9.56 %; Mol.-Gew. 370.8).

3. [Bis(trimethylsilyl)]amino-N-t-butylphospha(III)azen (III). II wird wie beschrieben dargestellt. Seine fraktionierte Destillation uber eine Kolonne ergibt 15 g (38% bez. auf eingesetztes PCl_3) ^{1}H-NMR-spektroskopisch reines III vom Sdp. 60-80°C (0.1 mm) (Ölbadtemp. bis 150°C). Eine Redestillation diente nur zur exakten Angabe des Siedepunktes. Sdp. 62-65°C/0.1 mm, Schmp. 5-7°C. ^{1}H-NMR: $\delta(CH_3Si)$ —0.32 ppm (d), ^4J(PH) 1.2 Hz; $\delta(CH_3C)$ —1.37 ppm (d), ^4J(PH) 1.8 Hz. ^{31}P-NMR: δ —230 ppm. Massenspektrum (21 eV): *m/e* 262 (94% M^+), 205 (100). (Gef.: C, 45.27; H, 10.0; N, 10.88; Mol.-Gew. 249. $C_{10}H_{27}N_2PSi_2$ ber.: C, 45.79; H, 10.29; N, 10.68 %; Mol.-Gew. 262.3).

4. [Bis(trimethylsilyl)]amino(t-butyl)iminophosphinsulfid (IVa). 3.6 g (13.7 mMol) III, gelöst in 20 ml C_6H_6, werden bei Raumtemp. mit 0.5 g (15.6 mMol) S_8 versetzt. Die Reaktion ist exotherm. Nach 2 stdg. Ruhren wird fraktionierend destilliert. Ausb. 3.0 g (74 % d. Th.). Sdp. 65-67°C/0.1 mm; Schmp. 50-52°C. ^{1}H-NMR: $\delta(CH_3Si)$ —0.32 ppm (s), $\delta(CH_3C)$ —1.25 ppm (d); ^4J(PH) 1.6 Hz. ^{31}P-NMR: δ —135 ppm. Massenspektrum (23 eV): *m/e* 294 (8% M^+), 279 (100). (Gef.: C, 40.85; H, 9.61; N, 9.86; Mol.-Gew. 299.

$C_{10}H_{27}N_2PSSi_2$ ber.: C, 40.80; H, 9.17; N, 9.52 %; Mol.-Gew. 294.3).

5. [Bis(trimethylsilyl)]amino(t-butyl)iminophosphinselenid (IVb). 4.8 g (18.3 mMol) III, gelost in 20 ml C_6H_6, werden bei Raumptemp. mit 1.8 g (22.8 mMol) grauem Selen versetzt und 15 Stdn. unter Ruckfluss erwarmt. Anschliessend wird das Losungsmittel im Wasserstrahlvakuum entfernt, der Ruckstand in 10 ml Pentan aufgenommen, uber eine G3-Fritte filtriert und der Ruckstand fraktionierend destilliert. Ausb. 3.7g (60 % d. Th.). Sdp. 63-65°C/0.01 mm; Schmp. 17-19°C. ^{1}H-NMR: $\delta(CH_3Si)$ —0.35 ppm (s), $\delta(CH_3C)$ —1.45 ppm (d); ^4J(PH) 1.5 Hz. ^{31}P-NMR: δ —120 ppm, $^1J(^{31}P—^{77}Se)$ 975 Hz. Massenspektrum (22 eV): *m/e* 342/340 (34 % M^+), 182/180 (100). (Gef.: C, 35.42; H, 8.11; N, 8.08; Mol.-Gew. 331. $C_{10}H_{27}N_2PSeSi_2$ ber.: C, 35.20; H, 7.91; N, 8.21 %; Mol.-Gew. 341.2).

6. [Bis(trimethylsilyl)]amino[(t-butyl)amino]methoxiphosphin (V). 5 g (19.1 mMol) III, gelost in 30 ml Äther, werden bei 0°C mit 0.6 g (19.1 mMol) Methanol, gelost in 10 ml Äther, versetzt und 2 Stdn. bei Raumtemperatur geruhrt. Anschliessend wird fraktionierend destilliert. Ausb. 3.6 g (64 % d. Th.) Sdp. 45-47°C/0.1 mm. ^{1}H-NMR: $\delta(CH_3Si)$ —0.28 ppm (d), ^4J(PH) 1.3 Hz; $\delta(CH_3C)$ —1.20 ppm (d), ^4J(PH) 0.9 Hz; $\delta(CH_3O)$ —3.28 ppm (d), ^3J(PH) 14.4 Hz. ^{31}P-NMR; δ —139 ppm. Massenspektrum (23 eV) *m/e*: 294 (20% M^+), 89 (100). (Gef.: 45.62; H, 10.42; N, 9.35; Mol.-Gew. 287. $C_{11}H_{31}N_2OPSi_2$ ber.: C, 44.89; H, 10.53; N, 9.52 %; Mol.-Gew. 294.3).

7. [(Trimethylsilyl)(t-butyl)]aminomethoxichloro-N'-trimethylsilylphosphinimin (VI). 2.3 g (7.8 mMol) V werden bei 0°C mit 15.9 g (103.2 mMol) CCl_4 versetzt und 4 Stdn. bei Raumtemp. geruhrt. Anschliessend wird fraktionierend destilliert. Ausb. 2.0 g (78 % d. Th.) Sdp. 65-68°C/0.01 mm. ^{1}H-NMR: $\delta(CH_3Si/=N)$ —0.22 ppm (s), $\delta(CH_3Si/N<)$ —0.40 ppm (s), $\delta(CH_3C)$ —1.43 ppm (s), $\delta(CH_3O)$ —3.35 ppm (d); ^3J(PH) 15.2 Hz. Massenspektrum (70 eV): *m/e* 313 (6% M^+ —CH_3), 93 (100). (Gef.: C, 40.40; H, 9.47; N, 8.82; Mol.-Gew. 340. $C_{11}H_{30}ClN_2OPSi_2$ ber.: C, 40.19; H, 9.13; N, 8.52 %; Mol.-Gew. 328.7).

Dank

Herrn Priv.-Doz. Dr. A. Schmidpeter danken wir fur die Aufnahme einiger ^{31}P-NMR-Spektren.

Literatur

1 (a) E. Niecke und W. Flick, Angew. Chem., 85 (1973) 586; (b) O.J. Scherer und N. Kuhn, Chem. Ber., 107 (1974) 2123.
2 O.J. Scherer und N. Kuhn, Angew. Chem., im Druck.
3 T. Kruck, G. Mäueler und G. Schmidgen, Chem. Ber., 107 (1974) 2421.
4 R. Jefferson, J.F. Nixon, T.M. Painter, R. Keat und L. Stobbs, J. Chem. Soc. Dalton (1973) 1414.
5 O.J. Scherer und N. Kuhn, J. Organometal. Chem., 78 (1974) C17.
6 O.J. Scherer und N. Kuhn, unveröffentlicht.